Ueber

Nitrobenzylphenylhydrazin, Parabrombenzylphenylhydrazin und deren Thionylverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Friedrich Lübbert

aus Hagenow.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Einleitung.

Das Verdienst, die erste primäre aromatische Hydrazinverbindung entdeckt zu haben, gehört unstreitig den Chemikern Strecker und P. Römer[1], welche durch Einwirkung von überschüssigen sauren schwefligsauren Alkalien auf Diazobenzolchlorid eine Verbindung erhielten, für welche sie die rationelle Formel

$$C_6H_5 - NH - NH - SO_2OK + H_2O$$

aufstellten. Auch beobachteten sie die reducirende Wirkung dieser Verbindung auf Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze und fanden, dass beim Kochen mit Salpetersäure aller Schwefel als Schwefelsäure abgespalten wurde. Bei der gleichen Behandlung der Diazobenzolsulfonsäure, d. h. der Diazoverbindung der Sulfanilsäure, beobachteten sie eine anscheinend hiervon verschiedene Reaction. Da das entstehende Kalisalz wegen seiner Löslichkeit nicht erhalten werden konnte, so wurde zur Gewinnung der freien Säure mit Salzsäure eingedampft und die im Wasser schwer lösliche Verbindung $C_6H_8N_2SO_3$ erhalten.

Nach dem von ihnen richtig erkannten Verhalten dieser Säure und ihrer Salze gaben sie derselben die rationelle Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_2OH \\ NH - NH_2. \end{cases}$$

[1] Bericht d. D. Chem. Ges. 4, 784.

Auf diese Weise erhielten sie die der Sulfanilsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_2OH \\ NH_2 \end{cases}$$

entsprechende Hydrazinverbindung, eine Hydrazinbenzolsulfonsäure, welche von der erst angeführten dadurch verschieden ist, dass sie die Sulfonsäuregruppe nicht an Stickstoff, sondern an Kohlenstoff im aromatischen Kern gebunden enthält.

Später wurde von E. Fischer[1] gezeigt, dass beim Behandeln des phenylhydrazinsulfonsauren Kalis mit Säuren die Sulfonsäuregruppe in Form von Schwefelsäure vollständig abgespalten wird, und dass sich das Salz der Base des Phenylhydrazins, welche von Strecker und Römer als solche nicht erkannt war, bildet nach der Gleichung

$$C_6H_5 - NH - NHSO_2OK + H_2O + HCl$$
$$= C_6H_5 - NH - NH_2HCl + K.HSO_4.$$

E. Fischer zeigte ferner, dass durch Einwirkung von neutralen schwefligsauren Alkalien auf Diabenzolsalze zuerst das diazobenzolsulfosaure Kalium $C_6H_5N=N.SO_3K$ entsteht, welches durch Reduction z. B. mittelst Zinkstaub und Essigsäure in phenylhydrazinsulfosaures Salz überging. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_5 - N=N.SO_2OK + H_2 = C_6H_5 - NH - NH - SO_2OK.$$

Aus dem salzsauren Phenylhydrazin lässt sich dann durch Behandeln mit Aetzkali oder Aetznatron die freie Base sehr leicht erhalten.

Das Diazoamidobenzol oder das von Baeyer und Jäger beschriebene Diazobenzoldiäthylamido[2] lieferte ebenfalls nach E. Fischer[3] durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung glatt Phenylhydrazin und Anilin resp. Diäthylamin

$$C_6H_5 - N=N - NHC_6H_5 + 2H_2 = C_6H_5 - NH - NH_1$$
$$+ C_6H_5 - NH_2.$$

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 190, 78.

[2] Ber. d. chem. Ges. 8, 148.

[3] Annal. d. Chem. u. Pharm. 190, 77.

V. Meyer und Lecco[1] erhielten das Phenylhydrazin durch Reduction des salzsauren Diabenzol mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure

$$C_6H_5-N=NCl+2H_2=C_6H_5-NH-NH_2HCl.$$

Das Verfahren von E. Fischer oder das eben geschilderte wendet man gewöhnlich in den Laboratorien zur Gewinnung des Phenylhydrazins an, da die Herstellungsweise aus Diazoamidokörpern sehr umständlich ist und mehr ein theoretisches Interesse besitzt.

A. Reichler[2] umgeht die Darstellung des Diazobenzolchlorids bei der Phenylhydrazinbereitung.

Er sättigt ein Molekül Anilin und ein halbes Molekül Kaliumcarbonat in wässeriger Lösung mit schwefliger Säure und lässt diese Lösung dann zu einer Kaliumnitritlösung fliessen.

Das durch die Einwirkung von Kaliumnitrit auf Kaliumbisulfit gebildete Dikaliumsalz der Dihydroxylaminsulfonsäure wird weiter durch Anilin und schweflige Säure übergeführt in diazobenzolsulfonsaures Kali. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$K.NO_2+K.HSO_3=N\begin{cases}OK\\OH\\SO_3K.\end{cases}$$

$$N\begin{cases}OK\\OH\\SO_3K\end{cases}+C_6H_5-NH_2+SO_2=C_6H_5-N=NSO_2OK$$

$$+HSO_3K+H_2O.$$

Von Interesse ist die Rückverwandlung der gewöhnlichen Salze oder der sulfonsauren Salze des Phenylhydrazins in Diazoverbindungen, welche in der aromatischen Reihe fast ebenso leicht gelingt wie die umgekehrte Reaction, und welche für die Constitution der Hydrazine von grosser Wichtigkeit ist.

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 16, 2976.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. 1887. 20, 2463.

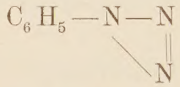
Die Constitution des Phenylhydrazins $C_6H_5—NH—NH_2$ ist von E. Fischer[1] ermittelt und aus einer Reihe von Thatsachen entwickelt worden, die hier kurz erwähnt werden mögen.

1. Die Ueberführung des Diazobenzols durch das diazobenzolsulfonsaure und phenylhydrazinsulfonsaure Kali in Phenylhydrazin.

2. Die Umwandlung des letzteren in hydrazinsulfonsaures und diazosulfonsaures Kali.

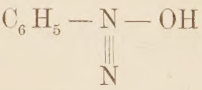
3. Die Bildung des Hydrazins durch Reduction der Diazoamidoverbindungen und

4. Die Ueberführung von Diazobenzol einerseits und Phenylhydrazin andererseits in Diazobenzolimid,



durch Zersetzen des Phenylnitrosohydrazins durch verdünnte Alkalien.

Die Strecker'sche Constitutionsformel für Diazoverbindungen



entbehrt hiernach aller Wahrscheinlichkeit, da man für die angeführten Reactionen molekulare Umlagerungen annehmen müsste, während die Kékulé'sche Formel

$$C_6H_5—N=NOH$$

unstreitig den Vorzug der Einfachheit und der Wahrscheinlichkeit hat.

Das Phenylhydrazin bildet, frisch destillirt, ein fast farbloses Liquidum, welches in der Kältemischung erstarrt und tafelförmige glänzende Krystalle bildet vom Schmelzpunkt 23°.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 190, 101.

Der Siedepunkt liegt bei 750 mm Druck zwischen 241°—242°. Das specifische Gewicht beträgt bei 21° 1,091, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Mit Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol mischt es sich in jedem Verhältniss, in kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heissem, fast unlöslich in conc. Alkalien. Fehling'sche Lösung wird schon von sehr verdünnten Phenylhydrazinlösungen in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung reducirt.

Isomer mit den Phenylendiaminen, von denen es sich jedoch scharf durch sein gesammtes Verhalten unterscheidet, ist das Phenylhydrazin einer der reactionsfähigsten Körper, den die Chemie besitzt.

Mit den Aldehyden[1] verbindet sich das Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu indifferenten, gut krystallisirenden Körpern, welche Hydrazone genannt werden, und zwar setzt sich ein Molekül Phenylhydrazin mit einem Molekül Aldehyd um nach der Gleichung:

$$C_6H_5-NH-NH_2+C_6H_5-COH=C_6H_5-NH-NCH-C_6H_5+H_2O.$$

Diese Producte zeichnen sich durch grosse Beständigkeit gegen Alkalien aus und werden beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure wieder in den betreffenden Aldehyd und Hydrazin gespalten.

Eine ähnliche Condensation zeigen auch die aromatischen Amine, z. B. das Anilin mit den aromatischen Aldehyden, während sie mit den Aldehyden der Fettreihe in anderer Weise reagiren. Paraamidophenol condensirt sich fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin mit den Aldehyden[2].

$$2\,C_6H_5-NH_2+CH_3-COH=\begin{matrix}C_6H_5-NH\\C_6H_5-NH\end{matrix}>CH-CH_3+H_2O.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}+C_6H_5-COH=C_6H_4>\begin{matrix}OH\\N=CH-C_6H_5.\end{matrix}$$

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 190, 134—137.

[2] Hägele. Ber. d. D. chem. Ges. 26, 2754.

Auch mit den Ketonen, Ketonsäuren und Aldehydsäuren condensiren sich die Hydrazine unter Wasserabspaltung und geben selbst in verdünnter Lösung mit diesen Substanzen charakteristische Niederschläge, die zur Erkennung der betreffenden Körper dienen. Fast alle angeführten Condensationsproducte des Phenylhydrazins verlieren beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder durch Schmelzen mit Chlorzink die Elemente des Ammoniaks und gehen in alkylirte Indole oder in Indolcarbonsäuren über, welche letztere durch weiteres Erhitzen über den Schmelzpunkt ebenfalls in alkylirte Indole übergeführt werden, wie von E. Fischer[1] gezeigt worden ist.

Aehnliche Condensationsproducte wie mit Aldehyden und Ketonen liefert das Phenylhydrazin mit den Zuckerarten. Diese Eigenthümlichkeit beruht auf dem Vorhandensein von Aldehyd- und Ketongruppen in den Glykosen.

Fischer bezeichnete diejenigen Verbindungen, in welchen der zweiwerthige Rest $C_6H_5-NH-N=\overset{|}{\underset{|}{C}}$ enthalten, als Azone, und diejenigen mit der Gruppe

$$C_6H_5-NH-N-\overset{|}{\underset{|}{C}}\,C_6H_5-NH-N=\overset{|}{\underset{|}{C}}$$

als Osazone.

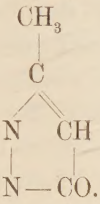
Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Diketone, β-Ketonaldehyde und β-Ketonsäuren erhält man eine Reihe ringförmig geschlossener Verbindungen, die als Derivate des Pyrazols bezeichnet werden. So erhält man z. B. durch Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin das Phenylmethylpyrazolon

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-N=C-CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CO \text{———} CH_2. \end{array}$$

Durch weitere Methylirung letzterer Verbindung

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 236, 116—184.

mittelst Jodmethyls erhält man das als Arzneimittel bekannte Antipyrin, Phenyldimethylpyrazolon



Mit den freien Säuren, Säureestern, Säurechloriden oder mit den Säureanhydriden bildet das Phenylhydrazin Säurehydrazide, von denen E. Fischer eine ganze Reihe dargestellt hat. Es sind dies symmetrische Verbindungen, in denen für ein Wasserstoffatom der Amidogruppe ein Säurerest eingetreten ist. Auch Disubstitutionsproducte, welche durch fortgesetzte Einwirkung der Säurechloride auf Phenylhydrazin entstehen, sind bekannt, wie das Dibenzolylphenylhydrazin.

Ebenso wie durch Aldehydreste lassen sich die beiden Amidowasserstoffatome der Hydrazine durch anorganische Reste ersetzen, wie durch Thionyl SO und durch Phosphenyl $P.C_6H_5=$, indem wohl charakterisirte Verbindungen entstehen, die neuerdings von A. Michaelis entdeckt und genau untersucht sind. Die Thionylverbindungen entstehen durch Einwirkung des Thionylchlorids oder Thionylanilins und sind meist feste krystallisirte Körper.

$$C_6H_5-NSO+C_6H_5-NH-NH_2$$
$$=C_6H_5-NH_2+C_6H_5-NH-NSO.$$

Die Phosphenylhydrazone entstehen durch Einwirkung von Chlorphosphin auf das Hydrazin.

$$C_6H_5PCl_2+3.C_6H_5-NH-NH_2=C_6H_5-NH-NPC_6H_5$$
$$+2C_6H_5-NH-NH_2HCl.$$

Die Isocyansäureester und Isosulfocyansäureester vereinigen sich mit dem Phenylhydrazin sowie mit den primären und secundären unsymmetrischen Hydrazinen ohne Austritt von Wasser zu Carbaziden resp. Sulfo-

carbaziden, Derivaten von Harnstoffen, welche von Fischer zuerst erhalten wurden.

Die Substitution der beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe des Phenylhydrazins durch Radicale gelingt also, wie oben gezeigt worden ist, sehr leicht. Schwieriger schon ist die Ersetzung des Wasserstoffatoms der Imidogruppe, und die ersten α-Derivate des Phenylhydrazin erhielt man nicht aus Phenylhydrazin selbst, sondern aus den alkylirten Nitrosophenylaminen durch Reduction

$$C_6H_5-N(C_6H_5)-NO+2H_2=C_6H_5-N(C_6H_5)-NH_2+H_2O.$$

E. Fischer stellte auf diese Weise aus den entsprechenden Nitrosophenylaminen das Methylphenylhydrazin, Aethylphenylhydrazin und das Diphenylhydrazin dar. Das Benzylphenylhydrazin wurde von Antrick aus dem Benzylphenylnitrosoamin dargestellt.

Ein anderer Weg, um Alkylderivate des Phenylhydrazins zu erhalten, ist von E. Fischer angegeben worden. Durch Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin erhielt er ein Gemisch, welches aus dem symmetrischen und unsymmetrischen Aethylphenylhydrazin bestand.

Eine dritte Methode, die den Vorzug der Einfachheit und Bequemlichkeit besitzt, ist von A. Michaelis angegeben worden, wonach von demselben und seinen Schülern eine ganze Reihe von α-Derivaten des Phenylhydrazins dargestellt worden sind. Die Methode besteht in der Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumphenylhydrazin in wasserfreiem Benzol nach der Formel:

$$C_6H_5-NNa-NH_2+RBr=C_6H_5-N(R)-NH_2+NaBr.$$

Von A. Michaelis[1] und B. Philips wurden eine ganze Reihe unsymmetrischer secundärer Phenylhydrazine

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 252, 270.

mittelst Natriumphenylhydrazins dargestellt, wie das Aethylphenylhydrazin, Isopropylphenylhydrazin, Isobutylphenylhydrazin, Isoamylphenylhydrazin und das Benzylphenylhydrazin.

Die Einwirkung von Säurechloriden und Anhydriden auf Natriumphenylhydrazin verläuft nicht so glatt und ist eine complicirtere als bei Einwirkung von Halogenderivaten der Alkohole auf Natriumphenylhydrazin. In die Amidogruppe des Hydrazins treten die Säureradicale so leicht ein, dass auch die symmetrischen oder β-Verbindungen entstehen, und etwa gebildete α-Derivate ganz oder zum Theil in α-β-Derivate, die also zwei Säureradicale enthalten, übergeführt werden.

A. Michaelis[1] und Franz Schmidt gelang es, nur das Benzoyl in die α-Stellung einzuführen, während dieselben von dem Acetylphenylhydrazid und α-Butyrylphenylhydrazid nur Derivate erhalten konnten. Die Halogenderivate der Alkohole, welche noch eine Nitrogruppe enthalten, scheinen mit Natriumphenylhydrazin nicht in dem Sinne der oben angegebenen Gleichung zu reagiren, wenigstens ist dies bei dem o-Nitrobenzylchlorid der Fall. Es konnte trotz der Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln beim Arbeiten ein krystallisirter Körper nicht erhalten werden, und beim Verdunsten des Benzols hinterblieb stets eine schwarzbraune harzige Masse. Doch gelang es C. Paal und A. Bodewig[2], das Orthonitrobenzylphenylhydrazin darzustellen durch Einwirkung von einem Molekül Orthonitrobenzylchlorid auf zwei Moleküle Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung nach der Formel:

$$2\,C_6H_5-NH-NH_2 + C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2Cl\end{matrix} = C_6H_5-N(CH_2C_6H_4NO_2)-NH_2 + C_6H_5-NH-NH_2HCl.$$

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm, 252, 300.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. 1892. B. 2896.

Die Reaction verlief jedoch nicht ganz in dem Sinne der angegebenen Formel, da sich ausserdem noch die β-Verbindung, die $\alpha\beta$-Verbindung und eine durch einen nebenbei verlaufenden Oxydationsprocess entstandene Azoverbindung

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH_2-N=N-C_6H_5 \end{cases}$$

gebildet hatte. Der grösste Theil der erhaltenen Producte war das unsymmetrische Orthonitrobenzylphenylhydrazin. Nachdem früher schon von mir das Orthonitrobenzylphenylhydrazin sowie das Thionylhydrazon dieser Base dargestellt worden war, gaben mir diese Resultate Veranlassung, zu untersuchen, ob auch unsymmetrische Phenylhydrazine, welche andere Radicale in der α-Stellung enthalten, analoge Thionylhydrazone zu bilden vermögen. Es wurden zu diesem Zweck das Paranitrobenzylphenylhydrazin sowie das Parabrombenzylphenylhydrazin dargestellt. Der folgende Theil vorliegender Abhandlung wird zeigen, dass diese Versuche von Erfolg gewesen sind. Die Darstellung der Basen geschah im Wesentlichen nach der von C. Paal und A. Bodewig früher schon von E. Fischer angegebenen Methode, durch Einwirkenlassen von Paranitrobenzylchlorid resp. Parabrombenzylbromid auf Phenylhydrazin.

Experimenteller Theil.

I.

Paranitrobenzylphenylhydrazin und Derivate.

Wie schon erwähnt, wurde von E. Fischer durch Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin ein Reactionsproduct erhalten, das sich als ein Gemenge des symmetrischen und unsymmetrischen Aethylphenylhydrazins erwies, und da man an Stelle des Bromäthyls jedes andere Brom- oder Chloralkyl auf Phenylhydrazin einwirken lassen kann, um analoge Alkylhydrazine zu erhalten, so wurde dieser Weg eingeschlagen, um zu dem unsymmetrischen Paranitrobenzylphenylhydrazin zu gelangen.

Lässt man zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Paranitrobenzylchlorid einwirken, so kann man erwarten, dass die Reaction hauptsächlich nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2Cl\end{cases} + 2\,C_6H_5-NH-NH_2$$
$$= C_6H_5-NH-NH_2\,HCl + C_6H_5-N(CH_2C_6H_4NO_2)-NH_2$$

verläuft, was auch der Thatsache entspricht.

α-Paranitrobenzylphenyhydrazin.

$$C_6H_5-N-NH_2$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$C_6H_4NO_2.$$

Zur Darstellung des Paranitrobenzylphenylhydrazins wurden 43,0 g frisch destillirtes Phenylhydrazin (2 Moleküle) in Alkohol gelöst und 34,5 g (1 Molekül) Paranitrobenzylchlorid hinzugefügt, wodurch sich die Flüssigkeit sofort gelb färbte. Nachdem durch Umschütteln das Nitrobenzylchlorid in Lösung gebracht war, wobei eine Reaction nicht bemerkt werden konnte, auch keine Wärme frei wurde, wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und im Wasserbade erhitzt, wobei sich reichliche Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin in grossen Blättchen abschieden. Das Stossen des Kolbeninhalts in Folge der Abscheidung des salzsauren Phenylhydrazins konnte sehr leicht durch hineingeworfene Platindrähte verhindert werden. Nach einigen Stunden wurde der Kolben aus dem Wasserbade genommen und zum Erkalten bei Seite gestellt, wodurch der ganze Kolbeninhalt zu einer rothgelben Masse erstarrte. Nachdem der Alkohol durch Einleiten von heissem Wasserdampf entfernt war, wobei auch noch Spuren von überschüssigem Paranitrobenzylchlorid überdestillirten, wurde das Reactionsproduct mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen, um das salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen. In dem Kolben hinterblieb nur eine rothe dicke Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte und sich getrocknet in Aether nur schwer auflöste. In der ätherischen Lösung konnte sowohl die α-Verbindung, die β-Verbindung als auch die $\alpha\beta$-Verbindung enthalten sein. Da die β-Verbindung und $\alpha\beta$-Verbindung keine Basen, sondern indifferente Körper sind, die α-Verbindung eine Base ist, die sich mit Säuren verbindet, so wurde diese Eigenschaft

zur Trennung der α-Verbindung von den anderen Verbindungen benutzt. In die filtrirte ätherische Lösung wurde getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich die Flüssigkeit trübte und ein feiner krystallinischer, fast farbloser Niederschlag von salzsaurem Paranitrobenzylphenylhydrazin sich absetzte. Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, mit Aether ausgewaschen und getrocknet. Zwecks Darstellung der freien Base wurde das salzsaure Salz in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Der Niederschlag wurde mit Aether ausgeschüttelt und durch Verdunsten des Aethers an der Luft zur Krystallisation gebracht.

Die Ausbeute betrug circa 75 % der Theorie.

Das α-Paranitrobenzylphenylhydrazin wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein erhalten. Es bildet derbe bernsteingelbe Krystalle, die in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°. Fehlingsche Lösung wurde erst beim Erwärmen reducirt.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0,1181 g Substanz lieferten bei 18° und 768 mm Barometerstand 17,4 ccm Stickstoff. 0,1794 g Substanz lieferten 0,4232 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,15 %	64,33 %
H = 5,36 %	5,67 %
O —	—
N = 17,33 %	17,2 %

Salzsaures Paranitrobenzylphenylhydrazin.

$$C_6H_5-N(-NH_2HCl)-CH_2-C_6H_4NO_2.$$

Das salzsaure Paranitrobenzylphenylhydrazin bildet

gelblich weisse Krystalle, die äusserst unbeständig sind, indem sie sich beim längeren Liegen an der Luft zersetzen. Mit Wasser dissociirt das Salz und kann nur durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure in Lösung gebracht werden. Um die Verbindung analysenrein zu erhalten, wurde die Base in wasserfreiem Aether gelöst und in diese Lösung getrocknetes Salzsäuregas geleitet. Der entstandene Niederschlag von salzsaurem Paranitrobenzylphenylhydrazin wurde mit wasserfreiem Aether sorgfältig gewaschen, abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure schnell getrocknet. Das reine Salz schmilzt bei 198°—200° unter Zersetzung.

Eine Chlorbestimmung lieferte die erwarteten Werthe:

0,1774 g Substanz lieferten 0,0926 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,68 %.	12,9 %.

Acetylparanitrobenzylphenylhydrazid.

$$C_6H_5-N-NH-CO-CH_3$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4NO_2.$$

In dem Paranitrobenzylphenylhydrazin lassen sich wie im Phenylhydrazin die Wasserstoffatome der Amidogruppe leicht durch Säureradicale ersetzen. Lässt man 1 Molekül Essigsäureanhydrid auf zwei Moleküle Paranitrobenzylphenylhydrazin einwirken, so erhält man in einfacher und glatter Weise Acetylparanitrobenzylphenylhydrazid.

$$2\,C_6H_5-N-NH_2 + \begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4NO_2$$

$$2\,C_6H_5-N-NH\,CO\,CH_3 + H_2O$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4NO_2.$$

6,0 g Paranitrobenzylphenylhydrazin (2 Molekül) wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und 1,5 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Beim Verdunsten des Benzols an der Luft schieden sich grosse farblose Nadeln ab, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt wurden.

Der Körper bildet farblose nadelförmige Krystalle, die bei 150° schmelzen und in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers lieferte folgende Werthe:

0,1397 g Substanz lieferten bei 19° und 758 mm Barometerstand 18,3 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,28%	15,02%

Benzoylparanitrobenzylphenylhydrazid.

$$C_6H_5-N-NH-CO-C_6H_5$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4NO_2.$$

Lässt man ein Molekül Benzoylchlorid auf zwei Moleküle Paranitrobenzylphenylhydrazin in ätherischer Lösung einwirken, so setzt es sich glatt um in salzsaures Paranitrobenzylphenylhydrazin und Benzoylparanitrobenzylphenylhydrazid

$$2\,C_6H_5-N-NH_2 + C_6H_5-COCl \quad C_6H_5-N-NH_2HCl$$

$$CH_2 \qquad\qquad CH_2$$

$$C_6H_4NO_2 \qquad\qquad C_6H_4NO_2$$

$$+ C_6H_5-N-NH(CO-C_6H_5)$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4NO_2.$$

12,0 g Paranitrobenzylphenylhydrazin (2 Moleküle) wurden in wasserfreiem Aether gelöst, in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben gebracht und allmählich 3,9 g Benzoylchlorid (1 Molekül) hinzugefügt. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfand, so wurde längere Zeit im Wasserbade erhitzt, wobei sich reichliche Mengen von salzsaurem Paranitrobenzylphenylhydrazin abschieden. Dasselbe wurde abfiltrirt und die klare ätherische Lösung an der Luft verdunsten gelassen, wobei ein schwach gelblich gefärbter Körper auskrystallisirte, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein und fast farblos erhalten wurde. Die Substanz ist in Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich, in Wasser unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 196°—197°. Zur Analyse wurde der Körper im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1266 g Substanz lieferten bei 12° und 758 mm Barometerstand 13 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,14 %.	12,16 %.

Benzylydenparanitrobenzylphenylhydrazon.

$$C_6H_5—N—N \quad CH—C_6H_5$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4NO_2.$$

Mit Benzaldehyd condensirt sich das Paranitrobenzylphenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu Benzylidenparanitrobenzylphenylhydrazon. Löst man ein Molekül der Base in Alkohol und fügt ein Molekül Benzaldehyd hinzu, so trübt sich bald die Flüssigkeit und zugleich scheidet sich ein dicker krystallinischer Niederschlag von der Benzylidenverbindung ab.

$$C_6H_5-N-NH_2+C_6H_5-COH$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4NO_2$$

$$C_6H_5-N-N \quad CH-C_6H_5+H_2O$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4NO_2.$$

Der durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltene Körper schmilzt bei 97°—98° und bildet schwefelgelbe glänzende Blättchen, die in Alkohol, Aether, Benzol löslich, im Wasser unlöslich sind. Fehlingsche Lösung wurde in der Kälte nicht reducirt, beim Erwärmen trat jedoch sofort Abscheidung von Cu_2O ein.

Analyse:

0,1047 g der Substanz gaben bei 24° und 759 mm Barometerstand 12 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,72 %.	12,85 %.

Paranitrobenzyldiphenylsemisulfocarbazid.

$$C_6H_5-N-NH \quad CS$$

$$CH_2\,NH \quad C_6H_5$$

$$C_6H_4NO_2.$$

Dieses Derivat des Sulfoharnstoffs bildet sich beim Zusammenbringen von gleichen Molekülen Phenylsenföl und Paranitrobenzylphenylhydrazin durch Addition.

Es wurde Paranitrobenzylphenylhydrazin in Alkohol gelöst und die molekulare Menge Phenylsenföl hinzugefügt. Durch Verdunsten des Alkohols an der Luft schieden sich dann kleine schwach gelblich gefärbte Blättchen ab, die, mehrmals umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 161°—162°

besassen. Löslich ist der Harnstoff in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Zur Analyse wurden 0.1365 g Substanz abgewogen. Diese lieferten bei 19° und 757,5 mm Barometerstand 16,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,28%	14,10%
S = 8,46%.	8,09%.

Die Bezeichnung „Semicarbazid" für diese Körper ist von E. Fischer[1] eingeführt worden. Er bezeichnete diejenigen Harnstoffe, deren beide Amidgruppen durch den Hydrazinrest ersetzt sind als „Carbazide", diejenigen mit nur einem Hydrazinrest für eine Amidgruppe als „Semicarbazide", entsprechend der Formel

$$NH_2—NH—CO$$

$$NH_2.$$

Paranitrobenzylphenylhydrazonbrenztraubensäure.

$$C_6H_5—N—N=C<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$$

$$CH_2$$

$$C_2H_4NO_2.$$

In ähnlicher Weise wie mit Ketonen und Aldehyden vereinigt sich das Paranitrobenzylphenylhydrazin mit den Ketonsäuren zu Hydrazonsäuren unter Wasserabspaltung.

Zur Darstellung der Hydrazonbrenztraubensäure wurde die Base mit Aether übergossen und die molekulare Menge Brenztraubensäure hinzugefügt. Sofort löste sich die Base auf, wobei geringe Erwärmung eintrat, und nach einiger Zeit fiel die Paranitrobenzylphenylhydrazonbrenztraubensäure fast quantitativ in sehr schönen gelben

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 190, 113.

Krystallen aus. Dieselben wurden auf einen Thontteller gebracht, getrocknet und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Paranitrobenzylphenylhydrazonbrenztraubensäure bildet röthlich gelbe Krystalle, die in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Natronlauge löslich, in Wasser unlöslich sind, und die bei 115° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1268 g Substanz lieferten bei 16° und 749 mm Barometerstand 15,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,42 %.	13,77 %.

Der Paranitrobenzylphenylhydrazonbrenztraubensäureäthylester

bildet sich sehr leicht beim längeren Erhitzen der Hydrazonbrenztraubensäure mit einem Gemisch, bestehend aus conc. Schwefelsäure und absolutem Alkohol.

Es wurde ein Theil Hydrazonbrenztraubensäure mit zehn Theilen einer Mischung, bestehend aus einem Theil conc. Schwefelsäure und 9 Theilen absoluten Alkohols übergossen und durch Schütteln in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde nun in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Wasserbade fünf Stunden lang gekocht. Nach der Kochung wurde der Kolben zum Abkühlen bei Seite gestellt, worauf der Ester in feinen langen Nadeln auskrystallisirte. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, abgepresst und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Der so erhaltene Ester bildet sehr lange farblose

seidenglänzende Nadeln, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind und bei 104° schmelzen.

0,0842 g Substanz lieferten bei 14° und 768 mm Barometerstand 8,9 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,32 %.	12,57 %.

Da nach den Versuchen von E. Fischer[1] und Otto Hess sich die Alkylderivate des Indols ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge aus den Verbindungen der secundären aromatischen Hydrazine gewinnen lassen, so wurde auch von mir der Versuch gemacht, die Paranitrobenzylphenylhydrazonbrenztraubensäure in ein Derivat des Indols überzuführen.

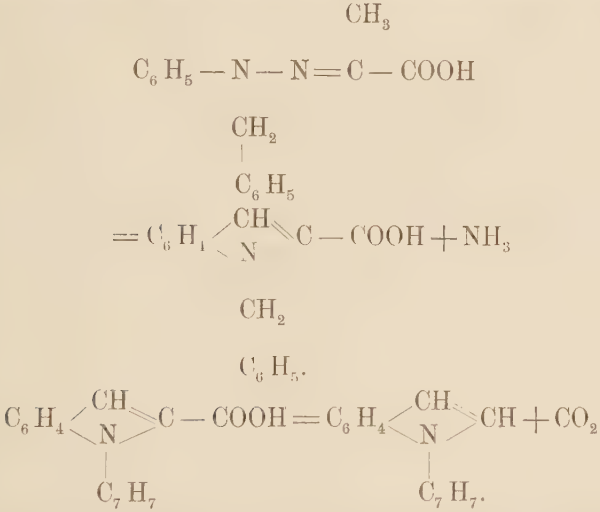
Die älteren Methoden zur Darstellung sind sehr zahlreich, doch lassen sie in Bezug auf Bequemlichkeit und Ergiebigkeit viel zu wünschen übrig; auch sind dieselben einer allgemeinen Anwendung nicht fähig. Eine Methode, die sowohl für primäre als auch für secundäre aromatische Hydrazine sowie für Ketone, Ketonsäuren und für die meisten Aldehyde anwendbar ist, ist von E. Fischer[2] angegeben worden und besteht in dem Schmelzen der betreffenden Verbindungen mit Chlorzink, wie schon in der Einleitung erwähnt worden. Aus den Hydrazinketonsäuren werden Indolcarbonsäuren gebildet; doch empfiehlt es sich, will man gute Resultate erzielen, die Hydrazinketonsäureester zu verwenden.

Die betreffenden Indolcarbonsäureester können dann durch weiteres Behandeln mit Alkalien und Säuren nach einander in die freien Säuren und letztere durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Indolderivate übergeführt werden.

Für die Darstellung der Indolderivate aus den Verbindungen der secundären aromatischen Hydrazine mit der Brenztraubensäure geben E. Fischer, Jourdan, Hess

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 17, 559.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. 19, 1563.

eine Methode an, die einfach und leicht auszuführen ist. Dieselben wiesen nach, dass die Verbindungen der Brenztraubensäure mit secundären aromatischen Hydrazinen beim gelinden Erwärmen mit verdünnten Säuren ebenfalls die Elemente des Ammoniaks verlieren und in Carbonsäuren alkylirter Indole übergehen. Auf diese Weise stellte O. Antrick[1] aus der Benzylphenylhydrazonbrenztraubensäure die Carbonsäure und daraus das Benzylindol dar.



Zur Darstellung der Paranitrobenzylindolcarbonsäure wurde die reine Hydrazonbrenztraubensäure in Eisessig gelöst, da dieselbe durch verdünnte Salzsäure beim gelinden Erwärmen im Wasserbade nicht in Lösung gebracht werden konnte. Es wurde verdünnte Salzsäure hinzugefügt und im Wasserbade gelinde erwärmt, bis die Flüssigkeit braun geworden war. Die Flüssigkeit wurde dann in viel Wasser gegossen, wodurch ein röthlich brauner Niederschlag entstand, der auf ein Filter gebracht und längere Zeit mit Wasser ausgewaschen wurde. Der Niederschlag wurde nun in Natronlauge gelöst und die mit Wasser sehr

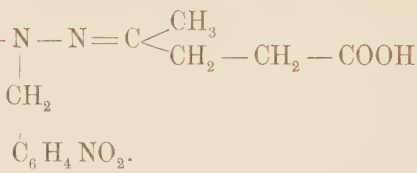
[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 227, 360.

verdünnte Lösung mit Salzsäure versetzt zur Abscheidung der Indolcarbonsäure. Es schied sich sofort eine hellbraune amorphe Masse ab, die sich mit der Hand kneten liess, und nach einiger Zeit fest wurde.

Trotz der Anwendung verschiedener Lösungsmittel konnte aus dieser Masse ein krystallinischer Körper nicht erhalten werden, weshalb auf eine Analyse verzichtet werden musste. Die Substanz besass eine hellbraune Farbe und zersetzte sich beim Erhitzen auf 210°, wobei sie sich dunkler färbte.

Der Versuch, aus dieser Substanz durch Erhitzen über den Schmelzpunkt ein Indolderivat zu erhalten, war ebenfalls ohne Erfolg.

Paranitrobenzylphenylhydrazonlävulinsäure.



$C_6H_4NO_2$.

Dieselbe wurde erhalten, indem gleiche Moleküle Paranitrobenzylphenylhydrazin und Lävulinsäure mit Aether übergossen und bis zur Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurden. Beim Verdunsten des Aethers an der Luft schieden sich bräunliche Krystalle ab, die, auf Thonplatten gebracht, schwefelgelb wurden. Der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Körper schmilzt bei 118° und ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol und in Natronlauge. Die längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

0,0607 g Substanz lieferten bei 20° und 759 mm Barometerstand 6,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,32 %.	12,42 %.

II.

Parabrombenzylphenylhydrazin und Derivate.

Die Darstellung des Parabrombenzylphenylhydrazins geschah im Wesentlichen nach der für Paranitrobenzylphenylhydrazin angegebenen Methode durch Einwirkung von Parabrombenzylbromid auf Phenylhydrazin. Das Parabrombenzylbromid, welches von Loring Jackson[1] durch Einleiten von Bromdampf in ein siedendes Gemisch von Para- und Orthobromtoluol dargestellt worden ist, bildet grosse farblose Nadeln, die den Schmelzpunkt 61° bis 62° besitzen. J. Schramm[2] giebt an, dass sich dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung von Jod im Sonnenlicht bildet, wenn man Brom portionsweise auf rohes Bromtoluol im Verhältniss der Molekulargewichte einwirken lässt. Da diese Methode sehr bequem und leicht auszuführen ist, so wurde dieselbe zur Darstellung des Parabrombenzylbromids ersterer vorgezogen.

Parabrombenzylbromid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} Br \\ CH_2\,Br. \end{matrix}$$

Zu rohem Bromtoluol, einem Gemisch von Parabromtoluol und Orthobromtoluol wurde die molekulare Menge Brom mittelst eines Scheidetrichters portionsweise zugetropft. Die Flüssigkeit färbte sich braun, wurde aber bald durch das directe Sonnenlicht entfärbt, wobei sich reichliche Mengen von Bromwasserstoffgas entwickelten.

Im zerstreuten Tageslicht ging die Reaction weniger rasch von statten. Nachdem noch nicht $^3/_4$ Theile des Broms hinzugetropft waren, fing die Flüssigkeit an zu er-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 9, B. I, 931.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. 17, B. II, 2922.

starren, weshalb im Wasserbade erwärmt werden musste. Als alles Brom hinzugegeben und wieder völlige Entfärbung eingetreten war, wurde abgekühlt, worauf die ganze Menge krystallinisch erstarrte. Der Krystallkuchen wurde aus Alkohol einige Male umkrystallisirt, wobei Krystalle von 3—4 cm Länge erhalten wurden. Die Substanz bildet lange farblose Nadeln, die in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig löslich sind, und deren Dämpfe auf die Schleimhäute und auf die Augen so heftig einwirken, dass nur im Freien damit gearbeitet werden kann.

Parabrombenzylphenylhydrazin.

$C_6H_4 \quad N \quad NH_2$

CH_2

C_6H_4Br

21,5 g Phenylhydrazin (2 Moleküle) und 25,0 g Parabrombenzylbromid (1 Molekül) wurden in Alkohol gelöst und einige Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, wobei sich das bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin in reichlicher Menge abschied. Zur Entfernung des Alkohols wurde längere Zeit Wasserdampf durchgeleitet und das als braunes Oel sich abscheidende Parabrombenzylphenylhydrazin zur Entfernung des bromwasserstoffsauren Salzes mehrmals mit heissem Wasser ausgezogen. Das Oel wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und in die getrocknete ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet, wodurch die unsymmetrische Verbindung als salzsaures Salz abgeschieden wurde.

Das salzsaure Salz besteht aus farblosen, an der Luft sich röthlich färbenden Krystallen, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Dasselbe wurde in Wasser gelöst und mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Sofort schied sich die Base als bräunliches Oel

ab, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und an der Luft verdunstet. Nach drei Tagen hatten sich gelblich gefärbte Krystalle angesetzt, und durch Berührung mit einem Glasstab erstarrte plötzlich die ganze Flüssigkeit. Die Base wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein erhalten.

Das Parabrombenzylphenylhydrazin schmilzt bei 41° bis 42° und krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die in Aether löslich, in Wasser unlöslich sind.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0,1637 g Substanz lieferten bei 23° und 763 mm Barometerstand 15 ccm Stickstoff.

0,2625 g Substanz lieferten, mit Kalk verbrannt, 0,1766 g AgBr.

0,2113 g Substanz gaben 0,4388 g CO_2 und 0,0833 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,1 %	10,37 %
Br = 28,98 %	28,61 %
C = 56,32 %	56,64 %
H = 4,69 %.	4,38 %.

Bromwasserstoffsaures Parabrombenzylphenylhydrazin.

$$C_6H_5 - N - NH_2HBr$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4Br.$$

Das bromwasserstoffsaure Parabrombenzylphenylhydrazin wurde sehr leicht erhalten durch Versetzen einer ätherischen Parabrombenzylphenylhydrazinlösung mit conc. Bromwasserstoffsäure, wobei das bromwasserstoffsaure Salz in feinen zarten Nädelchen auskrystallisirte. Der Nieder-

schlag wurde abgesogen, mit Aether abgewaschen, abgepresst und darauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das bromwasserstoffsaure Salz bildet farblose Nadeln, die bei 166—167° unter Zersetzung schmelzen. Fehling'sche Lösung wird erst beim Erwärmen reducirt. Das Salz ist sehr unbeständig, an der Luft zersetzt es sich bald und in wässriger Lösung dissociirt es.

In salzsäurehaltigem Wasser und in Alkohol ist es löslich, in Aether unlöslich.

Analyse:

0,1688 g Substanz lieferten, mit Kalk verbrannt, 0,176 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 44,69 %.	44,36 %.

Acetylparabrombenzylphenylhydrazid.

$$C_6H_5 - N - NH - CH - CH_3$$

$$CH_2$$

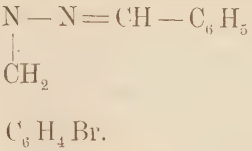
$$C_6H_4Br.$$

Die Acetylverbindung der Base wurde erhalten durch Zusammenbringen von 2 Molekülen Parabrombenzylphenylhydrazin mit 1 Molekül Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Aether. Beim Verdunsten des Aethers an der Luft schieden sich lange farblose Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurden und den Schmelzpunkt 128° besassen.

0,1147 g Substanz gaben bei 20° und 770 mm Barometerstand 8,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,78 %.	8,89 %.

Benzylidenparabrombenzylphenylhydrazon.



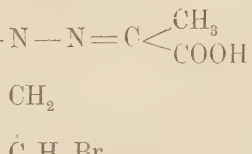
Parabrombenzylphenylhydrazin wurde in Alkohol gelöst und die molekulare Menge Benzaldehyd hinzugefügt. Nach einiger Zeit trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, abgepresst und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Das Benzylidenparabrombenzylphenylhydrazon bildet kleine farblose und geruchlose Nadeln, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°.

0,1332 g Substanz lieferten bei 16° und 768 mm Barometerstand 9 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,67 %	7,97 %

Parabrombenzylphenylhydrazonbrenztraubensäure.



Dieselbe wurde durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf die molekulare Menge Parabrombenzylphenylhydrazin in ätherischer Lösung erhalten. Beim Verdunsten der Lösung schlossen kleine, schwach gelblich gefärbte Krystalle an, die abfiltrirt und auf einem Thonteller getrocknet wurden.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 102° schmelzen

und in Alkohol, Aether und Kalilauge löslich, in Wasser unlöslich sind.

0,1035 g Substanz lieferten bei 23° und 758 mm Barometerstand 76 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,07 %.	8,25 %.

Die Parabrombenzylphenylhydrazinbrenztraubensäure durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen im Wasserbade in die entsprechende Indolcarbonsäure überzuführen, wollte nicht gelingen.

Beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Salzsäure löste sich die Hydrazonbrenztraubensäure zum Theil auf, und beim längeren Stehen der filtrirten Lösung schieden sich sehr lange farblose Nadeln ab, die mit dem salzsauren Parabrombenzylphenylhydrazin identisch waren; die daraus abgeschiedene Base zeigte auch den für Parabrombenzylphenylhydrazin charakteristischen Schmelzpunkt 42°. Es hatte sich also salzsaures Parabrombenzylphenylhydrazin gebildet.

Aus diesem sowie aus dem mit der Nitroverbindung angestellten Versuch dürfte hervorgehen, dass diejenigen secundären aromatischen Hydrazine, welche in der Seitenkette noch eine Nitrogruppe oder ein Bromatom enthalten, nicht mittelst verdünnter Salzsäure, wie von E. Fischer angegeben ist, in Indolcarbonsäuren übergeführt werden können, und dass zur Darstellung der gebromten oder Nitrogruppen enthaltenden Indolderivate ein anderer Weg eingeschlagen werden muss.

III.

Die Thionylverbindungen des Orthonitrobenzylphenylhydrazins, Paranitrobenzylphenylhydrazins und des Parabrombenzylphenylhydrazins.

Thionylverbindungen der Hydrazine wurden zuerst von A. Michaelis[1] erhalten durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin sowie auf die primären und secundären unsymmetrischen aromatischen Hydrazine und zwar setzen sich letztere mit Thionylchlorid in der Weise um, dass zwei Amidwasserstoffatome des Hydrazins durch das Radical Thionyl SO ersetzt werden, indem Verbindungen von der allgemeinen Formel R—NH—NSO resp. R—NR—NSO entstehen, worin R ein Radical bedeutet.

Diese Verbindungen, welche meist feste, schön krystallisirende Substanzen sind, besitzen die analoge Constitution wie die Aldehyd-Hydrazone. Wie bei diesen der Rest R—CH an Stelle der Amidowasserstoffatome getreten ist, so sind letztere bei den Thionylverbindungen durch SO ersetzt. Mit den Alkalien setzen sie sich leicht in schwefligsaures Alkali und freies Hydrazin um, und hieraus geht hervor, dass das Radical Thionyl SO bei den Thionylverbindungen der secundären Hydrazine unzweifelhaft an Stickstoff gebunden ist. Da die Thionylverbindungen der primären Hydrazine den unsymmetrischen secundären durchaus ähnlich sind, so werden sie dieselbe Constitution besitzen. Für diese Auffassung spricht auch die Thatsache, dass in den primären Aminen die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome ebenfalls leicht durch die Thionylgruppe ersetzt werden.

A. Michaelis bezeichnete diese Thionylverbindungen aus den oben angeführten Gründen als Thionylhydrazone.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 270, 108.

Bei der Darstellung derselben geht stets ein Theil der Base als salzsaures Salz verloren.

$$3\,R-NH-NH_2 + SOCl_2 = R-NH-NSO + 2\,R-NH-NH_2\,HCl.$$

Es empfiehlt sich deshalb, um die ganze Menge Hydrazin in das Hydrazon überzuführen, statt des Thionylchlorids Thionylanilin zu verwenden, welches sich in einfacher und glatter Weise mit demselben umsetzt, wie folgende Gleichung veranschaulicht.

$$C_6H-NSO + R-NH-NH_2 = R-NH-NSO + C_6H_5-NH_2.$$

Man löst das Hydrazin zweckmässig in Eisessig, setzt Alkohol und darauf die molekulare Menge Thionylanilin hinzu. Das Hydrazon krystallisirt dann aus oder kann durch Wasser ausgefällt werden.

Die Thionylhydrazone sind sehr beständige Verbindungen, die durch Wasser nicht verändert werden, im Gegensatz zu den Thionylaminen, die sehr begierig Wasser aus der Luft anziehen und in die schwefligsauren Verbindungen übergehen. Die Thionylhydrazone des Orthonitrobenzylphenylhydrazins, Paranitrobenzylphenylhydrazins und des Parabrombenzylphenylhydrazins wurden mittelst des Thionylanilins erhalten, welches letztere nach der von A. Michaelis[1] und Herz angegebenen Methode durch Einwirkung von Thionylchlorid auf getrocknetes salzsaures Anilin dargestellt wurde.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5-NH_2\,HCl + SOCl_2 = C_6H_5-NSO + 3\,HCl.$$

Thionylanilin.

$C_6H_5-NSO.$

100,0 g getrocknetes und fein gepulvertes salzsaures Anilin wurden mit 200,0 g wasserfreiem Benzol übergossen

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 1891. A. 745.

und 100,0 g Thionylchlorid hinzugefügt, wobei keine Einwirkung erfolgte. Erst nach längerem Erhitzen im Wasserbade am Rückflusskühler begann die Reaction, wobei sich bedeutende Mengen Salzsäuregas entwickelten. Nachdem die Salzsäureentwickelung aufgehört hatte und das salzsaure Anilin beinahe ganz verschwunden war, wurde die Flüssigkeit durch ein stark ausgetrocknetes Filter gegossen und der Destillation unterworfen. Hierbei ging zuerst das Benzol über, welches durch mitgerissenes Thionylanilin gelb gefärbt war, dann stieg das Thermometer plötzlich auf 198°—200°, bei welcher Temperatur das Thionylanilin überdestillirte.

Das Thionylanilin bildete, nochmals destillirt, eine gelbe, in dicken Schichten gelbrothe Flüssigkeit von stechendem und aromatischem Geruch, welches sich in Alkohol unverändert auflöste, mit Wasser sich jedoch unter Bildung von schwefligsaurem Anilin zersetzte.

Thionylparanitrobenzylphenylhydrazon.

$$C_6H_5 - N - NSO$$

$$CH_2$$

$$C_6H_4NO_2.$$

Zur Darstellung des Thionylhydrazons wurde Paranitrobenzylphenylhydrazin in Eisessig gelöst und dann Alkohol und die molekulare Menge Thionylanilin hinzugefügt. Beim Schütteln trat sofort die Reaction ein, wobei die Flüssigkeit sich stark erwärmte. Die Lösung wurde nun in viel Wasser gegossen, wodurch das Thionylhydrazon als amorphe, plastische Masse abgeschieden wurde. Zur Entfernung des Anilins wurde die Substanz mehrmals mit heissem salzsäurehaltigen Wasser ausgewaschen und durch anhaltendes Reiben mit einem Glasstab schliesslich fest erhalten.

Die aus Alkohol umkrystallirte Substanz bildet gelbe glänzende Blättchen, die bei 113° schmelzen und durch Natronlauge in schweflige Säure und freies Paranitrobenzylphenylhydrazin gespalten wurden. Aus Aether krystallisirt der Körper in derben, schwach gelblich gefärbten Prismen.

0,2952 g Substanz lieferten 0,2372 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,07 %.	11,00 %.

Thionylparabrombenzylphenylhydrazon.

$$C_6H_5 - N - NSO$$

$$\dot{C}H_2$$

$$C_6H_4Br.$$

In ähnlicher Weise wie beim Thionylparanitrobenzylphenylhydrazon wurde auch bei der Darstellung des Thionylparabrombenzylphenylhydrazons verfahren. Die Base wurde in Eisessig gelöst und Alkohol und Thionylanilin hinzugefügt. Auch hierbei fand die Reaction unter lebhafter Erwärmung statt. Das durch Wasser ausgeschiedene Thionylhydrazon wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether rein erhalten. Der Körper bildet schwefelgelbe glänzende Nadeln, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind und bei 89° schmelzen. Mit wässerigen Alkalien spaltet sich die Verbindung in schweflige Säure und Parabrombenzylphenylhydrazin.

Analyse:

0,194 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0,1375 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,91 %.	9,73 %.

Thionylorthonitrobenzylphenylhydrazon.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-NSO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; CH_2 \\ \\ \qquad\; C_6H_4NO_2. \end{array}$$

Das Thionylhydrazon des Orthonitrobenzylphenylhydrazins wurde erhalten durch Einwirkung von Thionylanilin auf salzsaures Orthonitrobenzylphenylhydrazin unter Zusatz von essigsaurem Natrium. Die Lösung wurde in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wodurch das Hydrazon ausfiel, welches nun durch Reiben mit einem Glasstab als feste Masse erhalten wurde. Die Masse wurde mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus Aether rein erhalten.

Der Körper bildet schwach gelblich gefärbte derbe Krystalle, die bei 97°—98° schmelzen, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind. Durch Behandeln mit Alkalien spaltet sich der Körper in schweflige Säure und Orthonitrobenzylphenylhydrazin.

Analyse:

0,3398 g Substanz lieferten 0,2694 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,07 %.	10,89 %.

Einwirkung von Brom auf secundäre Thionylhydrazone.

Das Phenylthionylhydrazon $C_6H_5-NH-NSO$, welches noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom enthält, wurde durch Brom in Diabenzolperbromid übergeführt.

Es fragt sich nun, in welcher Weise die secundären Thionylhydrazone, welche keinen an Stickstoff gebundenen Wasserstoff mehr enthalten, mit Brom reagiren.

Um das Verfahren derselben zu untersuchen, wurde von dem Benzylphenylhydrazin ausgegangen, welches sehr leicht und in guter Ausbeute erhalten werden konnte.

Benzylphenylhydrazin[1].

$C_6H_5-N-NH_2$

CH_2

C_6H_5.

Zwei Moleküle Phenylhydrazin und ein Molekül Benzylchlorid wurden in einem Becherglase zusammengemischt. Nach Verlauf einiger Minuten wurde die Flüssigkeit trübe durch Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin, wobei sich dieselbe stark erwärmte. Die Mischung wurde allmählich dicker und zuletzt breiförmig. Nachdem die Reaction beendet war, wurde die breiförmige Masse mit heissem Wasser mehrmals ausgezogen, um das salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen. Die freie Base hinterblieb dann als gelblich gefärbtes Oel, das mit Aether aufgenommen und mit Kalihydrat getrocknet wurde. Der Versuch, die Base krystallisirt zu erhalten, wollte nicht gelingen.

Durch Einwirkung von Thionylanilin auf die Base wurde das Thionylhydrazon erhalten, das schon früher von A. Michaelis[2] und Ruhl mittelst Thionylchlorid dargestellt worden ist.

Thionylbenzylphenylhydrazon.

$C_6H_5-N-NSO$

CH_2

C_6H_5.

1 Molekül Benzylphenylhydrazin wurde in Essigsäure gelöst und mit Alkohol und 1 Molekül Thionylanilin versetzt, wobei sich die Flüssigkeit lebhaft erwärmte. Die Mischung wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene

[1] Minunni. Ber. d. D. Chem. Ges. 1893, B. 4, R. 55.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 270, 122.

Thionylhydrazon auf ein Filter gebracht und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Aether wurde es in schwefelgelben, glänzenden Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 65° zeigten.

Brom und Thionylbenzylphenylhydrazon.

1 Molekül Thionylbenzylphenylhydrazon wurde in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und drei Moleküle trocknes Brom tropfenweise unter guter Abkühlung der Lösung hinzugegeben, wobei sich Bromwasserstoffgas entwickelte. Der Schwefelkohlenstoff färbte sich braun und nach Verlauf einiger Minuten schied sich ein gelbbrauner Niederschlag ab. Nachdem alles Brom hinzugegeben und die Reaction beendet war, wurde der entstandene Niederschlag auf ein Filter gebracht und zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig ausgewaschen, abgepresst und im Exsiccator getrocknet. Der Körper war äusserst unbeständig, er gab reichliche Mengen von Bromwasserstoff ab und färbte sich an der Oberfläche dunkelviolett. Der Versuch, den Körper krystallisirt zu erhalten, wollte nicht gelingen.

Die Schwefelkohlenstofflösung wurde zwecks weiterer Untersuchung im Wasserbade am Kühler destillirt, wobei eine braun gefärbte Flüssigkeit zurückblieb, die beim Abkühlen erstarrte. Der Rückstand besass einen scharfen, an Benzylbromid erinnernden Geruch, und von den Dämpfen wurden die Schleimhäute so heftig angegriffen, dass nur im Freien damit gearbeitet werden konnte. Der Körper löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Aether und beim Verdunsten der Lösungsmittel schieden sich fast farblose Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren vollständig geruchlos waren. Fehling'sche Lösung wurde schon in der Kälte reducirt.

Eine qualitative Untersuchung ergab die Anwesenheit von Brom und Stickstoff.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 116°—117°.

Diese Verbindung scheint sich sehr schwer zu bilden, da bei der weiteren Darstellung nur ein Körper vom Schmelzpunkt 87° erhalten wurde, der von mir nicht identificirt worden ist.

Nach der Analyse dürfte der Körper vom Schmelzpunkt 116°—117° ein dreifach gebromtes Benzylphenylhydrazin sein, da die gefundenen Werthe annähernd der Formel letzterer Verbindung entsprechen. Man darf wohl annehmen, dass die Reaction hauptsächlich nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\underset{\displaystyle C_6H_5.}{\displaystyle |}}{\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\displaystyle |}{N}}} - NSO + 3\,Br_2 = SO\,Br_2 \\ + C_6H_2B_3 - \underset{\underset{\displaystyle C_6H_5.}{\displaystyle |}}{\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\displaystyle |}{N}}} - NH_2 + HBr \end{array}$$

Analyse:

0,118 g Substanz lieferten, mit Kalk verbrannt, 0,1543 g Ag Br.

0,1572 g Substanz lieferten bei 21° und 765 mm Barometerstand 8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 55,17 %	55,64 %
N = 6,43 %.	5,83 %.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt, und gestatte ich mir, meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Michaelis für die wirksame Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.